

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(4)

(11)Publication number : 10-330320

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.CI. C07C 69/732
B01J 31/04
C07C 67/26
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-137274

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.1997

(72)Inventor : TOKUDA MASANORI
FUJIMOTO KENICHI
TSUKAWAKI YUJI

(54) PRODUCTION OF 2-HYDROXYETHYL (METH)ACRYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound without using excess heat energy, with effective recycling unreacted ethylene oxide.

SOLUTION: This compound is obtained by addition reaction of (meth)acrylic acid with ethylene oxide in the presence of a catalyst (e.g. amine, quaternary ammonium salt, etc.), wherein unreacted ethylene oxide is evaporated and contact absorbed in (meth)acrylic acid, and the (meth)acrylic acid containing the ethylene oxide is reused for the addition reaction. Evaporated and removed unreacted ethylene oxide in an amount of 0.005–0.1 mol per (meth) acrylic acid is contact absorbed in an absorption tower to reuse for production of the objective compound. It is preferable that a molar ratio of ethylene oxide to (meth) acrylic acid, both as raw material, is 1.03–1.10.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330320

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
 C 07 C 69/732
 B 01 J 31/04
 C 07 C 67/26
 // C 07 B 61/00 300

F I
 C 07 C 69/732 Z
 B 01 J 31/04 X
 C 07 C 67/26
 C 07 B 61/00 300

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L. (全3頁)

(21)出願番号 特願平9-137274

(22)出願日 平成9年(1997)5月27日

(71)出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 徳田 正徳
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 藤本 賢一
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 塚脇 祐二
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 (メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドとを付加反応させて2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを得る際、未反応のエチレンオキサイドを余分の熱エネルギーを使用することなく、有効に回収、再利用する。

【解決手段】 未反応のエチレンオキサイドを気化して、これを付加反応の他方の原料である(メタ)アクリル酸に接触吸収して再使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒存在下、(メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドとを付加反応させて、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造する方法において、未反応のエチレンオキサイドを気化させ、これを(メタ)アクリル酸に接触吸収させ、このエチレンオキサイドを含む(メタ)アクリル酸を付加反応に再使用することを特徴とする2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドから2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】(メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドとを付加反応させて、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造する方法は、特開昭55-2874号公報、特公平1-6182号公報、特公平8-5842号公報等で開示されており公知である。これらの20-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造方法では、エチレンオキサイドが(メタ)アクリル酸に対して等モル以上の割合で仕込まれる一方、この付加反応の反応率が100%に満たないことが多いため、反応終了時の反応液中に未反応のエチレンオキサイドが残存する。このため、従来は未反応エチレンオキサイドを気化させて反応液から除去し、水に吸收させたり燃焼するなどして処理するか、冷却したり、あるいは溶媒に吸收させたりして回収して再利用されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、除去されたエチレンオキサイドを廃棄処理する方法は経済的に不利である。また、エチレンオキサイドを冷却して回収再利用するにしても、冷却に余分なエネルギーが必要となるため経済的ではない。エチレンオキサイドを溶媒に吸收させて回収する場合も、エチレンオキサイドを再利用するには分離工程が必要になるばかりでなく、熱エネルギーが余分に必要であり経済的ではない。よって、本発明における課題は、余分な熱エネルギーを使用せず、エチレンオキサイドを有效地に再利用できる2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、除去された未反応のエチレンオキサイドを2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの合成のもう一方の原料である(メタ)アクリル酸に吸収することにより、未反応のエチレンオキサイドを有效地に利用できることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、触媒

10

20

30

40

50

存在下、(メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドとを付加反応させて2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造する方法において、未反応のエチレンオキサイドを気化させ、これを(メタ)アクリル酸に接触吸収させ、このエチレンオキサイドを含む(メタ)アクリル酸を付加反応に再使用することを特徴とする2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの製造方法である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明を具体的に説明する。(メタ)アクリル酸とエチレンオキサイドとの付加反応により、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造する反応に使用される触媒としては、公知のものであれば特に制限はなく、例えば各種アミン類、四級アンモニウム塩、三価の鉄化合物と助触媒、クロム化合物、銀又は水銀、(メタ)アクリル酸金属化合物等が挙げられる。また、これらの触媒は組み合わせて用いることもできる。

【0006】反応開始時のエチレンオキサイドの仕込み量は、(メタ)アクリル酸1モルに対して1.0~1.2モルが好ましく、特に好ましくは1.03~1.10モルである。エチレンオキサイド仕込み量が1.0モル未満の場合には、精製困難な(メタ)アクリル酸が製品に混入し、簡易なフラッシュ蒸留による精製が困難になるという問題がある。また、仕込量が1.2モルを超えると生産性が低下し、より多くの未反応エチレンオキサイドの回収が必要となるという問題がある。反応に使用する触媒量は(メタ)アクリル酸100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.03~3重量部である。触媒量が0.01重量部未満の場合反応の進行が遅くなるという問題があり、10重量部を超えると副生成物が増加したり、触媒コストが増加するという問題がある。

【0007】反応液には重合防止剤が適宜添加される。使用される重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、フェノチアジン、N,N-ジ-2ナフチル-p-フェニレンジアミン、硝酸又は硝酸塩等が挙げられる。重合防止剤は単独で使用してもよいが、二種以上を組み合わせて使用してもよい。重合防止剤の使用量は、(メタ)アクリル酸100重量部に対し0.01~1重量部が好ましい。重合防止剤の使用量が0.01重量部未満の場合には、反応液が重合するという問題があり、1重量部を超えると、精製時に重合防止剤の分離が困難になり製品の品質低下につながるだけでなく、重合防止剤のコストが増加するという問題がある。

【0008】反応温度は、通常50~110℃であり、好ましくは、60~90℃である。反応温度が、50℃未満の場合には、反応の進行が遅くなり、反応率が低下したり、反応が未完結となるという問題がある。また、110℃を超えると反応液が重合したり、副生成物が増

加するという問題がある。また、反応は加圧、常圧、減圧の何れで行ってもよいが、沸点の低いエチレンオキサイドを反応温度において液体として存在させ、(メタ)アクリル酸との接触を良くするために加圧系で行うことが好ましい。

【0009】通常、反応は精製困難な(メタ)アクリル酸が製品に混入してくるのを少なくし、簡易なフラッシュ蒸留による精製を可能にするために、反応液の(メタ)アクリル酸濃度が1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下となるまで継続する。反応終了時の(メタ)アクリル酸基準の反応率(以下、反応率といふ)は90~100%である。反応終了後、反応釜に残る未反応エチレンオキサイドを気化させて除去する。この時の釜内の圧力は加圧、常圧、減圧の何れでも良が、(メタ)アクリル酸、エチレンオキサイドおよび2-ヒドロキシエチルアクリレートの内、最も低沸点であるエチレンオキサイドを効率よく除去するためには、100~600 torrの減圧下で除去することが好ましい。このときの反応終了液の液温は20~110°Cであり、好ましくは30~90°Cである。液温が20°C未満の場合には、エチレンオキサイドの除去率が低くなるという問題があり、110°Cを超えると副生成物が増加したり、反応液が重合するという問題がある。以上、反応方式が回分式の場合について説明したが、連続方式で反応を行う場合についても、連続的に得られる反応終了液から同様にしてエチレンオキサイドを気化して除去することができる。

【0010】除去されたエチレンオキサイドは、吸収塔などで2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの合成分のもう一方の原料である(メタ)アクリル酸と気液接觸させ、(メタ)アクリル酸に接觸吸収させることにより回収する。つまり、目的生成物が2-ヒドロキシエチルアクリレートの場合にはアクリル酸を、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの場合はメタクリル酸を吸収液として使用する。エチレンオキサイドの接觸吸収の方法に特に制限はないが、通常は吸収塔が用いられる。吸収塔の形式は特に制限されないが、例えば多段式や多管式等が挙げられる。吸収液である(メタ)アクリル酸の温度は、その圧力における凝固点以上であればよく、好ましくは20~50°Cである。吸収液の温度が、20°C未満の場合には吸収液が凝固するという問題があり、50°Cを超えるとエチレンオキサイドの吸収率が低下するという問題がある。吸収塔内のエチレンオキサイドは、吸収液である(メタ)アクリル酸に対して通常1モル以下であり、好ましくは0.005~0.1モルである。エチレンオキサイドが1モルを超えると吸収液がエチレンオキサイドを吸収しきれずエチレンオキサイドの回収率が低下するという問題がある。

*

* 【0011】接觸吸収の方式は、反応が回分式の場合にはワンパス式でも循環式でもよいが、循環式の方が効率よくエチレンオキサイドを吸収できるため好ましい。また、反応が連続式の場合にはワンパス式によりエチレンオキサイドを吸収する。このようにして得られるエチレンオキサイドを吸収させた(メタ)アクリル酸には、適宜(メタ)アクリル酸やエチレンオキサイドが加えられ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造する反応の原料として用いられる。このときの仕込原料割合は、前記の通り(メタ)アクリル酸1モルに対してエチレンオキサイド1.0~1.2モルが好ましく、特に1.03~1.10モルが好ましい。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例中の「部」は重量部であり、組成比はモル比である。反応液の分析はガスクロマトグラフィーで行った。

【0013】また、反応率は以下の定義により算出した。

$$\text{反応率 (\%)} = A / B \times 100$$

ここではAは反応(メタ)アクリル酸のモル数、Bは仕込みの(メタ)アクリル酸のモル数を表わす。

【0014】

【実施例1】ステンレス鋼(SUS316)製のオートクレーブに原料であるメタクリル酸430.45部、触媒であるメタクリル酸鉄3.44部および重合防止剤である亜硝酸ソーダ0.117部を仕込み、液温を反応温度である70°Cまで昇温した。この液にエチレンオキサイド255.49部を6時間かけて滴下し、反応を行った。反応中の最高圧力は3.5 kg/cm²であった。

反応終了時のメタクリル酸の反応率は、99.5%であった。反応終了後、オートクレーブ内部の圧力を20 torrまで減圧して、エチレンオキサイドを反応液から気化して除去した。除去したエチレンオキサイドを、多段式の吸収塔を用いてメタクリル酸430.45部を循環させながら接觸吸収した。得られた吸収液には、エチレンオキサイドが24.11部含まれていた。この吸収液をメタクリル酸原料としてオートクレーブに仕込み、同様にして再度反応を行った。このときエチレンオキサイドは吸収液に含まれている24.11部を差し引いた231.38部を添加した。反応結果は初回と変わらず、回収されたエチレンオキサイドは問題なく再使用できた。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、余分な熱エネルギーを使用せず、未反応のエチレンオキサイドを有効に再利用して2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造することができる。